

# MgO飽和FetO-SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO系スラグと溶鉄間の酸素および硫黄の分配平衡

著者	沈 載 東
号	772
発行年	1979
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9508">http://hdl.handle.net/10097/9508</a>

氏 名	沈 載 東
授 与 学 位	工 学 博 士
学位 授 与 年 月 日	昭和 55 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
論 文 題 目	MgO 飽和 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系スラグと溶鉄間の酸素および硫黄の分配平衡
指 導 教 官	東北大学教授 萬谷 志郎
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 萬谷 志郎    東北大学教授 大谷 正康 東北大学教授 高橋 愛和    東北大学教授 大森 康男

## 論 文 内 容 要 旨

最近の転炉操業では、炉内耐火物の保護を目的として、MgO 系造滓剤を積極的に添加するため、スラグ中の MgO 量は飽和に近い状態で操業が行なわれている。しかしながら MgO の物理化学的性質や炉内反応におよぼす影響については、不明な点が多い。また、スラグーメタル間反応を定量的に取り扱うモデルとしては、主に熔融スラグのイオン説的立場からいくつかのモデルが提案されているが、利用できる組成範囲に制約があり、まだ製鋼スラグのような多元系スラグまで一般的に応用するには十分なものではない。

本研究は、製鋼スラグの熱力学的挙動およびスラグーメタル間反応におよぼす MgO の影響を明らかにすることを目的として、1550～1650℃の温度範囲で、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$  系、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  系、および  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$  系の MgO 飽和スラグと溶鉄間の酸素および硫黄の分配平衡について測定した結果であり、さらに、これらの結果を定量的に取り扱う熔融スラグのモデルについて検討した結果である。

### 第 1 章 緒 論

従来の研究，本研究の目的，研究内容と論文の構成について記述した。

## 第2章 実験方法

実験装置、および実験操作、試料の造製、平衡到達時間ならびに試料の化学分析方法について記述した。

## 第3章 MgOの飽和溶解度について

前述の各スラグ系におけるMgOの飽和溶解度について記述した。この種の測定は過去にも報告例があるが、主に高周波溶解によるものなので溶解度の測定方法としては適していないと思われる。本研究では、スラグ中にMgOが十分に飽和するまで反応時間を保持することによって、溶解度を測定し、つぎの結果が得られた。

- (1)  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$  2元系スラグにおけるMgOの溶解度はつぎの実験式で示される。

$$\log (\text{wt. \% MgO}) = -6,000/T + 4.215 \quad (1540 \sim 1660^\circ\text{C})$$

- (2)  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系スラグにおけるMgOの溶解度を1550℃、1600℃および1650℃の温度で測定し、その結果を3元系上に表示した。

- (3)  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系スラグにおける1600℃でのMgOの等溶解度線を $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$  3元系上に表示した。MgOの溶解度は塩基度の増加によって増加するが、一定の塩基度では $\text{Fe}_t\text{O}$ が多いほど溶解度は減少する。 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系および $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系状態図より計算した溶解度は実測値とよく一致する。

## 第4章 スラゲーメタル間の酸素の分配平衡

スラゲーメタル間の酸素の分配平衡に関する測定結果について記述した。即ち、酸素の分配比、 $L_o$  および熔融酸化鉄の活量、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$  とスラグ組成との関係、MgOの影響などについて検討した。主な結果はつぎの通りである。

- (1)  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系スラグと平衡する溶鉄の酸素量、およびスラゲーメタル間の酸素の分配比は、つぎの実験式で示される。

$$\log [\text{wt. \% O}] = -5,520/T + 2,276$$

$$\log L_o (= N_{\text{Fe}_t\text{O}} / [\% \text{O}]) = 6,680/T - 2,985$$

また、本測定の組成範囲では $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系における $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ はRaoult直線から正に偏位する。

- (2)  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系スラグと溶鉄間の酸素の分配比および熔融酸化鉄の活量は、MgO飽和組成では $\text{Fe}_t\text{O}$ の増加によって増大し、この関係はつぎの実験式で示される。

$$L_o = N_{\text{Fe}_t\text{O}} / [\% \text{O}] = 3.85 N_{\text{Fe}_t\text{O}} + 0.617 \quad \text{at } 1600^\circ\text{C}$$

$$a_{\text{Fe}_t\text{O}} = N_{\text{Fe}_t\text{O}} / \{ [\% \text{O}]_{\text{sat.}} (3.85 N_{\text{Fe}_t\text{O}} + 0.617) \} \quad \text{at } 1600^\circ\text{C}$$

$\text{Fe}_t\text{O}$ の等活量線を3元系上に表示したが、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ はorthosilicate組成で最大値を示す。

- (3)  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系スラグと溶鉄間の酸素の等分配比線、および $\text{Fe}_t\text{O}$ の等活量線を $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-(\text{CaO}+\text{MgO})$ 擬3元系上に表示した。 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は従来の報告と同様に $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ のモル比が大体2.0のorthosilicate組成で最大値を示す。 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ におよぼす温度の影響は1550～1650℃の測定範囲ではほとんどない。またCaO成分をMgOで置換することに

によって  $a_{\text{FeO}}$  は増加する。

## 第5章 酸素の分配平衡に関する考察

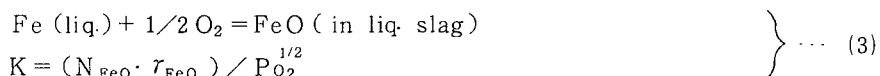
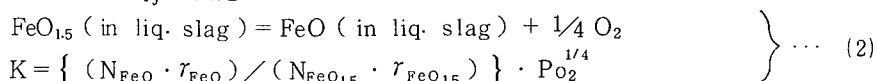
熔融スラグの熱力学的挙動を取り扱うモデルはこれまでいくつか報告されているが、多元系スラグまで拡張し、広い組成範囲で応用を可能にしたモデルは確立されていない。

本章は、酸素の分配平衡に関する測定結果を陽イオンに関する Lumsden の正則溶液モデルに適用して考察した結果である。

多元系正則溶液における成分の活量係数と陽イオン分率との関係は次式で示される。

$$RT \ln r_i = \sum_j \alpha_{ij} \cdot N_j^2 + \sum_{j,k} (\alpha_{ij} + \alpha_{jk} - \alpha_{jk}) \cdot N_j \cdot N_k \quad (1)$$

$\alpha_{ij}$  はイオン間の相互作用エネルギー (cal/mol) であり、 $N_i$  は陽イオン分率である。このモデルの適用性および  $\alpha_{ij}$  の決定には、つぎの反応式を用いる。

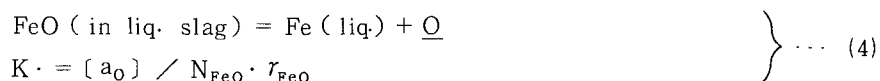


(1), (2), (3) 式の関係を用いて FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 4 元系および FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO 5 元系スラグに適用し、つぎの結果が得られた。

(1) 酸化鉄濃度が極端に高くないスラグ組成範囲では、正則溶液関係が近似的に適合し、陽イオン間の相互作用エネルギー (cal/mol) としてつぎの値が得られた。

$$\begin{aligned} \alpha_{15} (\text{Fe}^{2+} \sim \text{Mg}^{2+}) &= 3070. & \alpha_{25} (\text{Fe}^{3+} \sim \text{Mg}^{2+}) &= -5620. \\ \alpha_{35} (\text{Si}^{4+} \sim \text{Mg}^{2+}) &= -30500. & \alpha_{45} (\text{Ca}^{2+} \sim \text{Mg}^{2+}) &= 4500. \end{aligned}$$

(2) 上記の値と  $\alpha_{ij}$  の既存の報告値を用いると、スラグ-メタル間の酸素の分配反応は次式で示される。



$$\begin{aligned} RT \ln r_{\text{FeO}} &= -4460 N_{\text{FeO}_{1.5}}^2 - 10000 N_{\text{SiO}_2}^2 - 12000 N_{\text{CaO}}^2 - 3070 N_{\text{MgO}}^2 \\ &\quad - 22260 N_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot N_{\text{SiO}_2} + 10940 N_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot N_{\text{CaO}} + 4230 N_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot N_{\text{MgO}} \\ &\quad + 43000 N_{\text{SiO}_2} \cdot N_{\text{CaO}} + 23570 N_{\text{SiO}_2} \cdot N_{\text{MgO}} - 13430 N_{\text{CaO}} \cdot N_{\text{MgO}} \\ &\quad \cdots \cdots (5) \end{aligned}$$

(3) 上式の関係より計算した平衡定数、K の値は熱力学数値とよく一致し、この結果は溶鉄の酸素量を ±10% 以内の精度で計算できることを明らかにした。また、以上の正則溶液関係式は、酸性スラグ範囲まで拡張して応用できることを確かめた。

## 第6章 スラグ-メタル間の硫黄の分配平衡

スラグ-メタル間のSの分配比,  $(\%S)/[ \% S ]$ とスラグ組成との関係,  $\text{Fe}_t\text{O}$ の影響, および Sulphide capacity,  $C_s$ の組成による変化などについて検討し, つぎの結果が得られた。

- (1)  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系スラグによる脱硫では,  $(\%S)/[ \% S ]$ は $\text{Fe}_t\text{O}$ の増加によって増加する。これは $\text{Fe}_t\text{O}$ の増加に伴い $\text{SiO}_2$ が相対的に減少するほか $\text{MgO}/\text{SiO}_2$ の量比が増加するためである。
- (2)  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系スラグでは,  $(\%S)/[ \% S ]$ は塩基度によって増加するが,  $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ のモル比2.0附近を境界にして, 高塩基度組成では $\text{Fe}_t\text{O}$ が少ないほど $(\%S)/[ \% S ]$ は大きくなり, 低塩基度組成では $\text{Fe}_t\text{O}$ に関する影響が逆転する。これは, 高塩基度組成では $\text{FeO}$ の塩基としての作用が相対的に弱いので $a_{\text{O}^{2-}}$ より $[a_{\text{O}}]$ の増加に大きく寄与し, これに対して低塩基度組成では $\text{FeO}$ の塩基としての作用が相対的に強くなり,  $a_{\text{O}^{2-}}$ への寄与がより大きいことに原因するものと考えられる。
- (3) 脱硫反応は,  $\Delta H^\circ \simeq 20 \text{ Kcal}$ の吸熱反応であるが温度の上昇によって $[a_{\text{O}}]$ が増加するので, 吸熱反応の効果は相殺され,  $(\%S)/[ \% S ]$ の温度による変化は非常に小さい。
- (4) Sulphide capacity,  $C_s$ は $\text{SiO}_2$ の増加によって著しく減少するが,  $\text{SiO}_2$ 一定の条件では塩基性成分の量的関係によって異なる。即ち,  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系では $\text{MgO}/\text{SiO}_2$ の量比が大きいほど $C_s$ は大きくなり,  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系では $\text{SiO}_2 < 20 \text{ mol. \%}$ の範囲で $C_s$ と $(N_{\text{CaO}} + 0.8 N_{\text{FeO}} + 0.5 N_{\text{MgO}})$ の間によい直線関係が成立する。 $C_s \propto a_{\text{O}^{2-}}/f_{\text{S}^{2-}}$ であるので, 以上の結果より $a_{\text{O}^{2-}}$ への寄与度は $\text{CaO}$ がもっとも大きく, 以下 $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ の順である。

## 第7章 硫黄の分配平衡に関する考察

本章は, Sの分配平衡に関する測定結果をスラグのイオン説に基づくFloodらのモデルに適用して考察した結果である。脱硫反応における陰イオン間の平衡関係は, 次式で示することができる。

$$\left. \begin{aligned} [\text{S}] + (\text{O}^{2-}) &= (\text{S}^{2-}) + [\text{O}] \\ \log K_S^0 &= \log \frac{N_{\text{O}^{2-}} \cdot [a_{\text{S}}]}{N_{\text{S}^{2-}} \cdot [a_{\text{O}}]} = \sum_i N_i \cdot \log K_i' \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

$K_S^0$ と陽イオン分率,  $N_i$ との関係より $K_i'$ を決定し, スラグ-メタル間のSの分配を定量的に表わした。主な結果はつぎの通りである。

- (1) スラグ-メタル間およびガースラグ間のSの分配反応の平衡関係は, (2)式および(3)式で示される。

$$\log K_S^0 = \log \frac{N_{\text{O}^{2-}} \cdot [a_{\text{S}}]}{N_{\text{S}^{2-}} \cdot [a_{\text{O}}]} = -1.47 N_{\text{Ca}^{2+}} - 1.92 N_{\text{Fe}^{2+}} - 3.15 N_{\text{Mg}^{2+}} \dots (2)$$

$$\log K^g = \log \left\{ \frac{N_{\text{O}^{2-}}}{N_{\text{S}^{2-}}} \cdot \left( \frac{P_{\text{S}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \right\} = 2.35 N_{\text{Ca}^{2+}} + 2.79 N_{\text{Fe}^{2+}} + 4.03 N_{\text{Mg}^{2+}} \dots (3)$$

(2)  $K_S^O \propto (f_{O^{2-}})/(f_{S^{2-}})$  の関係があるので、 $K_S^O$  と Ni との関係より CaO の増加は  $f_{O^{2-}}$  を増加させるが MgO は  $f_{O^{2-}}$  を減少させる。FeO は高塩基度組成では  $f_{O^{2-}}$  の減少に働くが、低塩基度組成では  $f_{O^{2-}}$  の増加に働くものと考えられる。

(3) 熱力学数値より  $C_S$  と  $(\%S)/[ \%S ]$  との関係を導出し、それに(3)式を適用すると、イオン分率で表示したスラグ-メタル間の S の分配比は次式で示される。

$$\log \frac{N_{S^{2-}}}{[a_S]} = \left( -\frac{935}{T} + 1.375 \right) - (2.35 N_{Ca^{2+}} + 2.79 N_{Fe^{2+}} + 4.03 N_{Mg^{2+}}) \\ + \log (1 - N_{SiO_4^{4-}}) - \log [a_O] \quad \dots\dots\dots (4)$$

あるいは、

$$\log \frac{N_{S^{2-}}}{[a_S]} = \left( \frac{5214}{T} - 1.228 \right) - (2.35 N_{Ca^{2+}} + 2.79 N_{Fe^{2+}} + 4.03 N_{Mg^{2+}}) \\ + \log (1 - N_{SiO_4^{4-}}) - \log a_{Fe_tO} \quad \dots\dots\dots (5)$$

(4) 上式によって計算した S の分配比は実測値と  $\pm 10\%$  以内の精度で一致することを確かめた。以上の関係式はシリカ錯陰イオンとして  $SiO_4^{4-}$  のみを仮定しているの、適用できる組成範囲は原則的に orthosilicate 組成より高塩基度範囲に限る。しかし  $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$  系スラグでは、 $(CaO+MgO)/SiO_2$  のモル比が 1.75 以上の組成なら適用可能であり、また適用の温度範囲は  $1550 \sim 1650^\circ C$  である。 $Fe_tO-SiO_2-MgO$  系への適用結果では、実測値より全般的に低い値を示したが、 $MgO/SiO_2$  のモル比が 2.0 以上の高塩基性範囲であれば、近似式としては適用可能である。

## 第 8 章 熔融酸化鉄における $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 平衡

熔融酸化鉄における  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の平衡関係とスラグ組成との関係について記述した。

- (1)  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比は塩基度の増加によって増加するが、 $(CaO+MgO)/SiO_2$  のモル比が約 2.0 以上の組成では FeO が多いほど  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比は減少する。また  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の増加におよぼす影響は MgO より CaO がはるかに大きい。“ $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  平衡と組成との関係”が“脱硫平衡と組成との関係”に非常に似ていることは、両方とも  $a_{O^{2-}}$  が関与している事実から興味深い結果である。
- (2)  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の平衡関係に正則溶液モデルを適用した結果、 $Fe_tO < 50 \text{ mol.}\%$  の組成では実測値と計算値が比較的一致する結果が得られた。

## 第 9 章 総 括

本研究結果を総括して記述した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

最近の塩基性純酸素転炉製鋼法では、炉床材の保護を目的として、積極的にMgO系造滓剤を添加している。そのため熔融スラグはMgO飽和に近い状態で操業されているが、炉内反応におよぼすMgOの影響については不明の点が多い。本論文は製鋼反応におけるスラグー溶鉄間の酸素と硫黄の分配平衡におよぼすMgOの影響を明らかにすることを目的として、1550℃～1650℃の温度範囲で、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系、および $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系の3種のMgO飽和スラグと溶鉄間の酸素と硫黄の分配平衡を測定し、更に、これらの結果を定量的に表示する熔融スラグのモデルにつき検討した結果をまとめたもので、全編9章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、実験装置、実験方法、試料の調製と取り扱い方法について述べている。

第3章は、前述3種のスラグ系におけるMgOの飽和溶解度を測定した結果をまとめ、本研究の測定可能範囲を明らかにしている。

第4章と第5章では、スラグー溶鉄間の酸素の分配平衡につき測定した結果をまとめている。すなわち、第4章ではスラグー溶鉄間の酸素の分配比と熔融スラグ中酸化鉄の活量におよぼすMgOの影響を明らかにしている。第5章では、これらの関係を定量的に表示する方法として、熔融スラグの陽イオンに関する正規溶液モデルについて検討し、広い濃度範囲について本モデルが適合することを確認、各陽イオン間の相互作用エネルギーの値を算出している。更にこの相互作用エネルギーの値を用いて製鋼反応におけるスラグーメタル間の酸素の分配平衡を、酸性より塩基性にわたる広い濃度範囲について定量的に表示できることを示した。これらは新しい知見で、高く評価されるものである。

第6章と第7章では、スラグー溶鉄間の硫黄の分配平衡につき測定した結果をまとめている。すなわち、第6章では、スラグーメタル間の硫黄の分配比と熔融スラグのサルファイド・キャパシティにおよぼすMgOの影響を明らかにしている。第7章では、これらの関係を定量的に表示する方法として、Floodらによるイオン説を適用する方法につき検討した結果を述べている。従来 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系のサルファイド・キャパシティは $\text{SiO}_2$ 濃度のみの関数として表示されてきたが、本研究の結果では各成分の関数として表示すべきことを示しており、その意味は大きい。

第8章は、熔融スラグ中における $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡について述べ、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡値のスラグ組成による変化を明らかにした。さらに前述の正規溶液モデルを利用して、熔融スラグ中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡関係を定量的に表示している。

第9章は総括である。

以上要するに、本論文は製鋼過程における重要な基礎反応である、スラグー溶鉄間の酸素と硫黄の分配平衡におよぼすMgOの影響を明らかにし、さらに、これらの関係を定量的に表示するスラグ・モデルにつき提案をしたもので、製鋼物理化学の基礎として有用な知見を得ており、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。